

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: MAX BRAUN ET AL.  
Serial No.: not yet assigned  
Filed: August 1, 2003  
Title: PRODUCTION OF FLOURINE COMPOUNDS

CLAIM OF CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents  
P.O.Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Priority is hereby claimed based on the following foreign patent application:

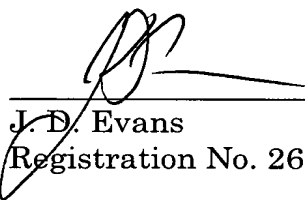
Fed. Rep. of Germany  
Application No. 101 04 663.4,  
filed February 2, 2001,

and it is respectfully requested that the instant application be accorded the benefit of the filing date of said foreign application pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119.

In support of this claim, a duly certified copy of said foreign application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

August 1, 2003

  
\_\_\_\_\_  
J. D. Evans  
Registration No. 26,160

CROWELL & MORING, LLP  
P.O. Box 14300  
Washington, DC 20044-4300  
Telephone No.: (202) 624-2500  
Facsimile No.: (202) 628-8844  
JDE:dcb

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 101 04 663.4

**Anmeldetag:** 02. Februar 2001

**Anmelder/Inhaber:** Solvay Fluor und Derivate GmbH, Hannover/DE

**Bezeichnung:** Herstellung von Fluorverbindungen

**IPC:** C 01 B, C 07 B, C 07 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. Januar 2002  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Wehner'.

Wehner

## Zusammenfassung

Anorganische und organische fluorhaltige Verbindungen können beispielsweise aus entsprechenden chlorhaltigen Verbindungen unter Chlor-Fluor-Austausch mit Fluorierungsmitteln hergestellt werden. Es wurde gefunden, daß mono- oder bicyclische Verbindungen mit mindestens 2 Stickstoffatomen, wobei mindestens 1 Stickstoffatom in das Ringsystem eingebaut ist, als Katalysator oder als Fluorierungsmittel für Chlor-Fluor-Austauschreaktionen brauchbar sind. So können Sulfurylchlorfluorid, Sulfurylfluorid oder Carbonsäurefluoride hergestellt werden. Die HF-Anlagerung an C-C-Mehrfachbindungen und der Chlor-Fluor-Austausch an Kohlenstoffatomen gelingen ebenfalls. Beispielsweise kann Mono- oder Dichlormalonsäureester in Mono- oder Difluormalonsäureester umgewandelt werden.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von fluorhaltigen Verbindungen aus halogenhaltigen, vorzugsweise chlorhaltigen Verbindungen unter Halogen-Fluor-Austausch oder durch HF-Anlagerung an C-C-Mehrfachbindungen in Anwesenheit des HF-Addukts einer mono- oder bicyclischen Verbindung mit mindestens 2 Stickstoffatomen, wobei mindestens 1 Stickstoffatom in das Ringsystem eingebaut ist, als Katalysator oder Fluorierungsmittel.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man das HF-Addukt einer mono- oder bicyclischen Verbindung mit 2 Stickstoffatomen einsetzt, wobei ein oder beide Stickstoffatome in das Ringsystem eingebaut sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als mono- oder bicyclische Verbindung eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der aminosubstituierten Pyridine und bicyclischen Amidine einsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mono- oder bicyclische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Diazabicyclononan, Diazabicycloundecan und Dialkylaminopyridin.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man anorganische oder organische Säurefluoride aus entsprechenden Säurechloriden herstellt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Sulfurylchlorfluorid oder Sulfurylfluorid herstellt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man fluorhaltige Verbindungen mit C-F-Bindung aus chlorhaltigen Verbindungen mit C-Cl-Bindung herstellt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Fluor enthaltende Kohlenstoff- oder Kohlenwasserstoffverbindungen herstellt.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Fluor enthaltende Carbonsäurederivate oder Carbonsäurefluoride herstellt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man alkylenverbrückte Dicarbonsäurederivate herstellt, die in der Alkylenbrücke durch mindestens 1 Fluoratom substituiert sind.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man Mono- oder Difluormalonsäureester herstellt.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das HF-Addukt der mono- oder bicyclischen Verbindung als Katalysator einsetzt und Fluorwasserstoff als Fluorierungsmittel.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man verbrauchte HF-Addukte der mono- oder bicyclischen Verbindung unter Verwendung von Fluorwasserstoff wiederaufarbeitet.

14. HF-Addukte von Diazabicyclononan und Diazabicycloundecan.

15. Addukte nach Anspruch 14, worin das Mol-Verhältnis von HF zum Amin größer als 1:1 ist.

16. HF-Addukte von N-Dialkylaminopyridin, wobei Alkyl C1-C4 bedeutet.

17. Addukte nach Anspruch 16, worin das Mol-Verhältnis von HF zum Amin größer als 1:1 ist, vorzugsweise gleich oder kleiner 9 ist.

18. HF-Addukte, worin Alkyl für Methyl steht.

Solvay Fluor und Derivate GmbH  
30173 Hannover

Herstellung von Fluorverbindungen

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von fluorsubstituierten Verbindungen aus chloresubstituierten Verbindungen unter Chlor-Fluor-Austausch oder durch HF-Anlagerung an C-C-Mehrfachbindungen.

Anorganische und organische Fluorverbindungen haben einen hohen Stellenwert in Chemie und Technik. Anorganische Säurefluoride, beispielsweise Sulfurylfluorid oder Sulfurylchlorfluorid, sind Produkte zur Verwendung per se und auch Zwischenprodukte. Sulfurylfluorid ist beispielsweise als Katalysator für die Herstellung von Fluorkohlenwasserstoffverbindungen vorgeschlagen worden. Sulfurylchlorfluorid ist ein Zwischenprodukt zur Herstellung von Sulfurylfluorid. Sulfurylfluorid kann an ungesättigte Kohlenwasserstoffe angelagert werden; das gebildete Sulfonylfluorid ist als Katalysator brauchbar. Fluor enthaltende Kohlenstoffverbindungen und Kohlenwasserstoffverbindungen sind vielfältig anwendbar, beispielsweise als Treibmittel für die Herstellung von Kunststoffen, als Kältemittel oder als Lösemittel. Carbonsäuren und Carbonsäurederivate (beispielsweise Carbonsäureester oder Dicarbonsäureester), die eine Kohlenstoff-Fluor-Bindung aufweisen, sind wiederum als solche brauchbar oder Zwischenprodukte in der chemischen Synthese. Trifluoressigsäureester sind beispielsweise als Lösungsmittel und als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Trifluorethanol brauchbar.  $\alpha$ -Fluor- $\beta$ -dicarbonylverbindungen sind wichtige Zwischenprodukte, beispielsweise bei der Herstellung von  $\alpha$ -Fluoracrylsäureestern, siehe EP-A-0 597 329. Aus der EP-A-0 597 329 und der DE-OS 199 42 374 ist bekannt, daß HF-Addukte von Aminen als

Katalysator bei Fluorierungsreaktionen oder auch als Fluorierungsmittel verwendet werden können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue HF-Addukte von Stickstoffverbindungen mit verbesserten Eigenschaften und ihre Anwendung bei der Fluorierung anzugeben. Diese Aufgaben werden durch die neuen HF-Addukte und das erfindungsgemäße Anwendungsverfahren gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von fluorhaltigen Verbindungen aus halogenhaltigen, vorzugsweise chlorhaltigen Verbindungen unter Halogen-Fluor-Austausch oder durch HF-Anlagerung aus C-C-Mehrfachbindungen wird in Anwesenheit des HF-Addukts einer mono- oder bicyclischen Verbindung mit mindestens 2 Stickstoffatomen, wobei mindestens 1 Stickstoffatom in das Ringsystem eingebaut ist, als Katalysator oder Fluorierungsmittel durchgeführt.

Bevorzugt werden bei Normalbedingungen gasförmige oder flüssige Verbindungen hergestellt.

Gemäß einer Ausführungsform setzt man monocyclische Verbindungen ein. Es handelt sich dann um gesättigte oder ungesättigte 5-Ring-, 6-Ring- oder 7-Ring-Verbindungen. Mindestens 1 Stickstoffatom ist in den Ring eingebaut. Es kann auch noch ein weiteres Stickstoffatom in das Ringsystem eingebaut sein. Alternativ oder zusätzlich kann der Ring durch eine oder mehrere Aminogruppen substituiert sein. Bevorzugt sind Dialkylaminogruppen, in denen die Alkylgruppen gleich oder verschieden sein können und 1 bis 4 Kohlenstoffatome umfassen. Die Aminogruppe kann auch ein gesättigtes Ringsystem, beispielsweise eine Piperidinogruppe, darstellen. Gut brauchbare Vertreter von monocyclischen Ringsystemen sind Dialkylaminopyridin, Dialkylaminopiperidin und Dialkylaminopiperazin.



Gemäß einer anderen Ausführungsform handelt es sich um bicyclische Verbindungen. Auch hier können 1, 2 oder mehr Stickstoffatome in das Ringsystem integriert sein. Die Verbindungen können durch eine oder mehr Aminogruppen substituiert sein. Bevorzugt sind wieder Dialkylaminogruppen, wobei die Alkylgruppen gleich oder verschieden sein können und 1 bis 4 C-Atome umfassen oder zusammen mit dem Stickstoffatom ein gesättigtes Ringsystem bilden, wie beispielsweise die Piperidiny-Gruppe.

Ganz besonders bevorzugt sind bicyclische Amidine, insbesondere 1,5-Diaza-bicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU).

Aus dem vorstehend gesagten wird klar, daß mindestens 2 Stickstoffatome in den brauchbaren Verbindungen basische Eigenschaften aufweisen müssen und, je nach Art der Bindungen, an 2 oder 3 Kohlenstoffatome gebunden sind.

Die vorstehend genannten Verbindungen mit mindestens 2 Stickstoffatomen werden in Form der HF-Addukte eingesetzt. Dabei kann man sie entweder vorab herstellen, indem man die Amine mit Fluorwasserstoff umsetzt. Alternativ kann man sie auch in situ herstellen, wenn man entsprechend Fluorwasserstoff in das Reaktionsgemisch einleitet.

Gemäß einer Ausführungsform werden anorganische oder organische Säurefluoride aus entsprechenden Säurechloriden hergestellt. Bevorzugte Säurefluoride sind Sulfurylchlorfluorid und Sulfurylfluorid. Beide können aus Sulfurylchlorid oder einem Gemisch aus Chlor und Schwefeldioxid hergestellt werden. Auch lassen sich Alkyl- und Arylfluorsulfonate aus den entsprechenden Chlorsulfonaten herstellen. Chlorphosgen kann zu Fluorphosgen fluoriert werden.

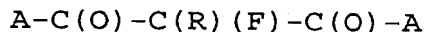
Auch Carbonsäurefluoride können aus Carbonsäurechloriden hergestellt werden. Bevorzugt stellt man Carbonsäurefluoride

oder Dicarbonsäurefluoride aus den entsprechenden Carbonsäurechloriden bzw. Dicarbonsäurechloriden mit einer Kettenlänge von insgesamt bis zu 12 C-Atomen her. Dabei sind aliphatische und aromatische Carbonsäurefluoride herstellbar. Diese können auch durch Halogenatome, beispielsweise Fluor- und/oder Chloratome substituiert sein. Bevorzugt stellt man aliphatische Säurefluoride mit insgesamt 2 bis 7, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatomen her. Bevorzugt stellt man Acetylfluorid, Difluoracetylfluorid, Chlordifluoracetylfluorid oder Trifluoracetylfluorid her. Weiterhin sehr gut herstellbar sind Propionylfluorid sowie mit 1 bis 5 Fluoratomen substituiertes Propionylfluorid.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch angewendet werden, um fluorhaltige Verbindungen mit CF-Bindung aus chlorhaltigen Verbindungen mit C-Cl-Bindung herzustellen. Die Überführung von C(O)Cl-Gruppen C(O)F-Gruppen wurde vorstehend schon erwähnt. Beispielsweise kann man Chloralkane mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in durch Fluor und gegebenenfalls Chlor substituierte Alkane überführen.

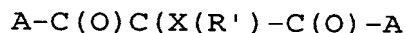
Gut geeignet ist das Verfahren auch zum Chlor-Fluor-Austausch an aktivierten Kohlenstoffatomen, beispielsweise an solchen Kohlenstoffatomen, die  $\alpha$ -ständig zu C(O)-Gruppen stehen. Beispielsweise kann man durch Chlor substituierte Ketone oder Diketone, chloresubstituierte aliphatische Carbonsäureverbindungen oder an der Kohlenstoffbrücke durch Chlor substituierte Dicarbonsäureverbindungen fluorieren. Bevorzugt stellt man Fluor enthaltende Carbonsäurederivate wie fluorierte Carbonsäurefluoride, Carbonsäureester oder Carbonsäureamide her. Gleichermaßen bevorzugt stellt man alkylenverbrückte Dicarbonsäurederivate oder Diketone her, die in der Alkylenbrücke, die vorzugsweise 1 bis 2 Kohlenstoffatome lang ist, durch mindestens 1 Fluoratom substituiert sind. Dabei kann man von den Chlorverbindungen oder auch Bromverbindungen ausgehen. Das Verfahren kann sehr gut zur Herstellung der in

der EP-A 597 329 beschriebenen Verbindungen hergestellt werden. Dieses sind Verbindungen der Formel (I)



in der die beiden Reste A gleich oder verschieden sein können und jeweils für Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy oder eine Aminogruppe und R für Wasserstoff, Fluor, Alkyl oder Aryl stehen.

Ausgangsmaterial sind Verbindungen der Formel (II)



in der

- X für Chlor, Brom oder Jod steht,
- A die bei Formel (I) angegebene Bedeutung hat und
- R' die bei Formel (I) für R angegebene Bedeutung hat und zusätzlich noch für Chlor, Brom oder Jod stehen kann.

Man führt die Umsetzung zweckmäßig bei Temperaturen von 20 °C bis 100 °C durch. Falls im Einsatzprodukt der Formel (II) R' für Chlor, Brom oder Jod steht, wird eine  $\alpha,\alpha$ -Difluor- $\beta$ -dicarbonylverbindung erhalten, das heißt eine Verbindung der Formel (I), in der R für Fluor steht.

In den Formeln (I) und (II) kann A beispielsweise für geradkettiges oder verzweigtes, unsubstituiertes oder substituiertes Alkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Aryl, geradkettiges oder verzweigtes, unsubstituiertes oder substituiertes Alkoxy, unsubstituiertes oder substituiertes Aryloxy oder eine unsubstituierte oder substituierte Aminogruppe der Formeln (III) bis (V) stehen

$$\text{NH}^2, \quad (\text{III})$$

$$\text{NHR}^1 \quad (\text{IV})$$

und

$$\text{NR}^2\text{R}^3 \quad (\text{V}),$$

in denen

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  Alkyl, vorzugsweise  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -Alkyl, oder Aryl, vorzugsweise Phenyl, bedeuten.  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  können dabei gleich oder verschieden sein.

Bei den gegebenenfalls in den Alkyl- und Alkoxygruppen vorhandenen Substituenten kann es sich beispielsweise um Halogenatome, vorzugsweise Fluor, Chlor und/oder Brom oder Nitrogruppen handeln.

Bei den gegebenenfalls an Aryl- und Aryloxygruppen vorhandenen Substituenten kann es sich beispielsweise um  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkylgruppen, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, Halogenatome, vorzugsweise Fluor, Chlor und/oder Brom, oder Nitrogruppen handeln.

In der Bedeutung von Alkyl und Alkoxy enthält A vorzugsweise 1 bis 6 C-Atome, insbesondere 1 bis 2 C-Atome, und in der Bedeutung von Aryl und Aryloxy steht A vorzugsweise für Phenyl.

In den Formeln (I) und (II) können R und R' beispielsweise für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes, unsubstituiertes oder substituiertes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl stehen. Als Substituenten für Alkylgruppen kommen beispielsweise Halogenatome oder Nitrogruppen in Frage, als Substituenten für Arylgruppen beispielsweise  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkylgruppen, Halogenatome oder Nitrogruppen. In Formel (II) kann R' zusätzlich für Chlor, Brom oder Jod, insbesondere für Chlor oder Brom, stehen.

Vorzugsweise stehen R und R' für Wasserstoff, oder R' steht für Chlor und R für Fluor.

In der Formel (II) steht X vorzugsweise für Chlor oder Brom. Bevorzugt stellt man Fluormalonsäuredialkylester und Difluormalonsäuredialkylester her. Alkyl bedeutet hier C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Wie schon in der deutschen Offenlegungsschrift 199 42 374 beschrieben, kann das Hydrofluoridaddukt als Fluorierungsmittel eingesetzt werden. Es soll dann in einer solchen Menge eingesetzt werden, oder die Umsetzung wird solange durchgeführt, daß das Hydrofluoridaddukt nicht soweit dehydrofluoriert wird, daß sich HCl-Addukte bilden. Anderenfalls empfiehlt sich eine Regenerierung mit Fluorwasserstoff. Es ist, wie in der DE-OS 199 42 374 bereits beschrieben, auch möglich, das Hydrofluoridaddukt als Katalysator einzusetzen. Als Fluorierungsmittel wird dann HF in die Reaktion eingebracht. Die Menge an HF beträgt vorteilhaft mindestens 1 Mol HF/Grammatom an auszutauschendem Chlor. Verbrauchtes HF-Addukt kann mittels HF regeneriert werden.

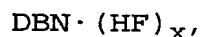
Da hier das Hydrofluoridaddukt als Katalysator wirkt, ist eine kontinuierliche Verfahrensweise möglich.

Eine andere Ausführungsform umfaßt die Anlagerung von HF an C-C-Doppel- oder Dreifachbindungen. Bevorzugtes Ausgangsmaterial sind ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffverbindungen, die durch 1 oder mehrere Halogenatome substituiert sein können. Bevorzugte Verbindungen sind solche mit einer C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Kette. Besonders bevorzugt sind diese durch mindestens 1 Chlor- oder Fluoratom substituiert. Beipieelsweise kann HF an Hexafluorpropen zur Herstellung von 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan angelagert werden.

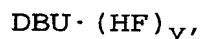
Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt ohne Lösungsmittel durchgeführt. Dies ist von Vorteil, da die Auf-

arbeitung einfacher ist und keine Wechselwirkungen wie Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittel zu befürchten sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind neue Hydrofluorid-Addukte von 1,5-Diaza-bicyclo[4.3.0]-non-5-en (DBN) und 1,8-Diaza-bicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU). Sie haben die Formeln:



worin x für  $1 < x \leq 9$  steht und



worin y für  $1 < y \leq 9$  steht.

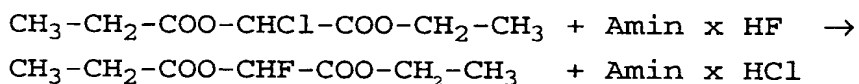
Gegenstand der Erfindung sind auch HF-Addukte von N-Dialkylaminopyridin, wobei Alkyl  $\text{C}_1\text{-C}_4$  bedeutet, insbesondere Addukte, worin das Mol-Verhältnis von HF zum Amin größer als 1:1 ist, vorzugsweise gleich oder kleiner 9 ist; ganz besonders HF-Addukte, worin Alkyl für Methyl steht.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet, den Fluor-Chlor-Austausch mit hoher Ausbeute durchzuführen, besonders bei Diketonen und Diestern.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken.

**Beispiele 1 bis 6:**

Chlor-Fluoraustausch an Diestern

**Allgemeine Reaktionsgleichung:****Fluorierungsversuche mit DBU und DBN-HF/Aminkomplexen in Abwesenheit eines Lösungsmittels:****Beispiel 1:****Ansatz :**

0,15 mol 2-Chlormalonsäurediethylester	29,3 g
0,3 mol 1,8 Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en x 1,73 HF	54,4 g

**Aufbau u. Durchführung :**

In einem 100 ml PFA-Kolben mit Rückflußkühler (Wasserkühlung) wurde der Aminkomplex vorgelegt, dann wurde der Chlormalonsäurediethylester dazugegeben und die Mischung unter Rühren bei 80 °C im Ölbad temperiert. Nach 1, 3, 6 und 12 Stunden wurden Proben aus der Lösung entnommen. Diese wurden hydrolysiert und mit Natriumsulfat getrocknet und zur GC Analyse gegeben. Nach 12 Stunden waren **91,23 %** des Eduktes zu Fluormalonsäurediethylester umgesetzt. Die Selektivität war quantitativ.

**Beispiel 2:****Ansatz :**

0,15 mol 2-Chlormalonsäurediethylester	29,3 g
0,3 mol 1,8 Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en x 1,37 HF	56,5 g

Aufbau u. Durchführung :

In einem 100 ml PFA-Kolben mit Rückflußkühler (Wasserkühlung) wurde der Aminkomplex vorgelegt, dann wurde der Chlormalonsäurediethylester dazugegeben und die Mischung unter Rühren bei 80 °C im Ölbad temperiert. Nach 1, 3, 6, 12, 18 und 24 Stunden wurden Proben aus der Lösung entnommen. Diese wurden hydrolysiert und mit Natriumsulfat getrocknet und zur GC Analyse gegeben. Nach 24 Stunden waren **72,5 %** des Eduktes zu Fluormalonsäurediethylester umgesetzt. Die Selektivität war quantitativ.

Beispiel 3:Ansatz :

0,10 mol 2-Chlormalonsäurediethylester	19,5 g
0,05 mol 1,5 Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en x 2,93 HF	8,8 g

Aufbau u. Durchführung :

In einem 100 ml PFA-Kolben mit Rückflußkühler (Wasserkühlung) wurde der Aminkomplex vorgelegt, dann wurde der Chlormalonsäurediethylester dazugegeben und die Mischung unter Rühren bei 80 °C im Ölbad temperiert. Während der Reaktion verdunkelte sich die Lösung von Orange nach Dunkelrot. Nach 1, 3, 6, 12 und 18 Stunden wurden Proben aus der Lösung entnommen. Diese wurden hydrolysiert und mit Natriumsulfat getrocknet und zur GC Analyse gegeben. Nach 18 Stunden waren **21,8 %** des Eduktes zu Fluormalonsäurediethylester bei quantitativer Selektivität umgesetzt.

Beispiel 4:Ansatz:

0,10 mol 2-Chlormalonsäurediethylester	19,5 g
0,05 mol 1,8 Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en x 3,09 HF	10,7 g



Aufbau u. Durchführung:

In einem 100 ml PFA-Kolben mit Rückflußkühler (Wasserkühlung) wurde der Aminkomplex vorgelegt, dann wurde der Chlormalonsäurediethylester dazugegeben und die Mischung unter Rühren bei 80 °C im Ölbad temperiert. Nach 1, 3 und 6 Stunden wurden Proben aus der Lösung entnommen. Diese wurden hydrolysiert und mit Natriumsulfat getrocknet und zur GC Analyse gegeben. Nach 6 Stunden waren 4,1 % des Eduktes zu Fluormalonsäurediethylester umgesetzt.

Beispiel 5: (Vergleichsbeispiel) ohne LösungsmittelAnsatz:

0,23 mol 2-Chlormalonsäurediethylester	53,1 g
0,16 mol Triethylamin x 2,72 HF	24,6 g

Aufbau u. Durchführung:

In einem 100 ml Mehrhalskolben mit Rückflußkühler (Wasserkühlung) wurde der Chlormalonsäurediethylester vorgelegt, dann wurde der Triethylaminkomplex unter Rühren zugetropft. Die Lösung wurde bei 100 °C im Ölbad temperiert. Nach 3 und 6 Stunden wurden Proben aus der Lösung entnommen. Diese wurden hydrolysiert und mit Natriumsulfat getrocknet und zur GC Analyse gegeben. Nach 6 Stunden waren 3,3 % des Eduktes zu Fluormalonsäurediethylester umgesetzt.

Beispiel 6:

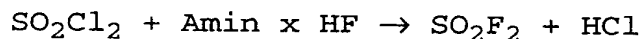
Vergleichsversuch in Gegenwart von Lösungsmittel mit Triethylamin x HF-Komplex

Ansatz:

0,375 mol 2-Chlormalonsäurediethylester	73,125 g
0,5 mol Triethylamin x 2,72 HF	
0,25 mol Triethylamin	
125 ml Acetonitril	

Aufbau u. Durchführung:

In einem 100 ml PFA-Kolben mit Rückflußkühler (Wasserkühlung) wurde der Aminkomplex vorgelegt und das Acetonitril zugegeben, dann wurde der Chlormalonsäurediethylester dazugegeben und die Mischung unter Rühren bei 80 °C im Ölbad temperiert. Nach 1, 3, 6, 12, 18 und 24 Stunden wurden Proben aus der Lösung entnommen. Diese wurden hydrolysiert und mit Natriumsulfat getrocknet und zur GC Analyse gegeben. Nach 24 Stunden waren 66,02 % des Eduktes zu Fluormalonsäurediethylester umgesetzt.

Beispiele 7 bis 11:Herstellung von Säurefluoriden:

Aufbau und Durchführung: (gilt für alle Beispiele zur Herstellung von Säurefluoriden)

In einem 100 ml PFA-Kolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter wurde der Aminkomplex vorgelegt. Der Rückflußkühler wurde über einen Kryomaten mit -30 °C kalter Sole gespeist. Um das Reaktionsprodukt aufzufangen war nach dem Kühler ein Stahlzylinder (mit ca. 300 ml Volumen) mit Tauchrohr und Gasausgang geschaltet, der in einem Dewar mit CO /Methanol auf -78 °C temperiert worden ist. Bei Raumtemperatur wurde langsam und unter starkem Rühren  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in die ölige, hellgelbe Lösung eingeleitet. Kurze Zeit nach Beginn der Einleitung war eine Gasentwicklung zu beobachten. Nach Beendigung des Zutropfens wurde ein Ölbad mit 100 °C unter den Kolben gestellt und noch 1 h mit Kühlung und 1 h ohne Kühlung nachtemperiert, um das entstandene  $\text{SO}_2\text{F}_2$  vollständig auszutreiben.

**Beispiel 7:****Ansatz:**

0,20 mol Sulfurylchlorid $\text{SO}_2\text{Cl}_2$	26,99 g
0,24 mol 1,5 Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en x 2,67 HF	42,50 g

**Auswertung:**

Nach Durchführung obengenannter allgemeiner Versuchsvorschrift konnten somit 57,70 %  $\text{SO}_2\text{F}_2$  und 35,27 %  $\text{SO}_2\text{FCl}$  bezogen auf die eingesetzte Eduktmenge isoliert werden.

**Beispiel 8:****Ansatz:**

0,20 mol Sulfurylchlorid $\text{SO}_2\text{Cl}_2$	26,99 g
0,127 mol 1,5 Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en x 7,19 HF	42,50 g

**Auswertung:**

Nach Durchführung oben genannter allgemeiner Versuchsvorschrift konnten somit 90,65 %  $\text{SO}_2\text{F}_2$  und 0,34 %  $\text{SO}_2\text{FCl}$  bezogen auf die eingesetzte Eduktmenge isoliert werden.

**Beispiel 9:****Ansatz:**

0,20 mol Sulfurylchlorid $\text{SO}_2\text{Cl}_2$	26,99 g
0,253 mol 1,8 Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en x 5,58 HF	40,90 g

**Auswertung:**

Nach Durchführung oben genannter allgemeiner Versuchsvorschrift konnten somit 0,04 %  $\text{SO}_2\text{F}_2$  und 69,87 %  $\text{SO}_2\text{FCl}$  bezogen auf die eingesetzte Eduktmenge isoliert werden.

**Beispiel 10:** (Vergleichsbeispiel)**Ansatz:**

0,20 mol Sulfurylchlorid $\text{SO}_2\text{Cl}_2$	26,99 g
0,21 mol Pyridin x 2,93 HF	28,50 g

**Auswertung:**

Nach Durchführung oben genannter allgemeiner Versuchsvorschrift konnten somit 5,03 %  $\text{SO}_2\text{F}_2$  und 28,12 %  $\text{SO}_2\text{FCl}$  bezogen auf die eingesetzte Eduktemenge isoliert werden.

**Beispiel 11:****Ansatz:**

0,15 mol Sulfurylchlorid $\text{SO}_2\text{Cl}_2$	20,25 g
0,16 mol 4-Dimethylaminopyridin x 2,93 HF	28,90 g

**Auswertung:**

Nach Durchführung oben genannter allgemeiner Versuchsvorschrift konnten somit 16,40 %  $\text{SO}_2\text{F}_2$  und 21,76 %  $\text{SO}_2\text{FCl}$  bezogen auf die eingesetzte Eduktemenge isoliert werden.